

表9 DEHP添加後28日目の揮発性有機化合物放散量

化合物名	揮発性有機化合物放散量 (mg/時・m ³)					
	試料1 普通セメント (A社製)	試料2 高炉B種セ メント(A社 製)	試料3 早強セメント (A社製)	試料4 早強セメント (B社製)	試料5 早強セメント (C社製)	試料6 早強セメント (C社製) +AE減水剤
脂肪族炭化水素	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ヘキサン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ヘプタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-オクタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ノナン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-デカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ウンデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ドデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-トリデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-テトラデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ペンタデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ヘキサデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4-ジメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2,4-トリメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
トルエン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
エチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
キシレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
スチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,3,5-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,4-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
α-ピネン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
リモネン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
テルペン類	ND	ND	ND	ND	ND	ND
芳香族炭化水素	ND	ND	ND	ND	ND	ND
トリクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
テトラクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロロホルム	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,1,1-トリクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2-ジクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2-ジクロロプロパン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
四塩化炭素	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロロジブロモメタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p-ジクロロベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
酢酸エチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND
酢酸ブチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ブタノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-エチル1-ヘキサノール	25.1	15.7	29.7	26.7	20.9	38.4
メチルエチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
メチルイソブチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ノナール	ND	ND	ND	ND	ND	ND
デカール	ND	ND	ND	ND	ND	ND
アルデヒド類	ND	ND	ND	ND	ND	ND
エステル類	ND	ND	ND	ND	ND	ND
アルコール類	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ケトン類	ND	ND	ND	ND	ND	ND
アルデヒド類	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表8 DEHP添加後14日目の揮発性有機化合物放散量

化合物名	揮発性有機化合物放散量 (mg/時・m ³)					
	試料1 普通セメント (A社製)	試料2 高炉B種セ メント(A社 製)	試料3 早強セメント (A社製)	試料4 早強セメント (B社製)	試料5 早強セメント (C社製)	試料6 早強セメント (C社製) +AE減水剤
脂肪族炭化水素	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ヘキサン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ヘプタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-オクタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ノナン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-デカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ウンデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ドデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-トリデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-テトラデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ペンタデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ヘキサデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4-ジメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2,4-トリメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
トルエン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
エチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
キシレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
スチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,3,5-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,4-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
α-ピネン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
リモネン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
テルペン類	ND	ND	ND	ND	ND	ND
塩素化炭化水素	ND	ND	ND	ND	ND	ND
トリクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
テトラクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロロホルム	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,1,1-トリクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2-ジクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2-ジクロロプロパン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
四塩化炭素	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロロジブロモメタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p-ジクロロベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
酢酸エチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND
酢酸ブチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ブタノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-エチル1-ヘキサノール	25.1	15.7	29.7	26.7	20.9	38.4
メチルエチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
メチルイソブチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ノナール	ND	ND	ND	ND	ND	ND
デカール	ND	ND	ND	ND	ND	ND
アルデヒド類	ND	ND	ND	ND	ND	ND
エステル類	ND	ND	ND	ND	ND	ND
アルコール類	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ケトン類	ND	ND	ND	ND	ND	ND
アルデヒド類	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表 11 DEHP添加後56日目の揮発性有機化合物放散量

化合物名	揮発性有機化合物放散量 (mg/時・m ²)					
	試験1 普通セメント (A社製)	試験2 高炉B種セ メント(A社)	試験3 早強セメント (A社製)	試験4 早強セメント (B社製)	試験5 早強セメント (C社製)	試験6 早強セメント (C社製) +AE減水剤
脂肪族炭化水素						
n-ヘキサン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ヘプタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-オクタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ノナン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-デカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ウンデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ドデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-トリデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-テトラデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ペンタデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ヘキサデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4-ジメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2,4-トリメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
トルエン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
エチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
キシレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
スチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,3,5-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,4-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
α-ピネン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
リモネン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
塩素化炭化水素						
トリクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
テトラクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロホルム	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,1,1-トリクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2-ジクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2-ジクロロプロパン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
四塩化炭素	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロジプロモメタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p-ジクロロベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
酢酸エチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND
酢酸ブチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ブタノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-エチル-1-ヘキサノール	33.8	31.8	49.4	34.0	31.6	32.9
メチルエチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
メチルイソブチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ノナール	ND	ND	ND	ND	ND	ND
デカノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表 10 DEHP添加後42日目の揮発性有機化合物放散量

化合物名	揮発性有機化合物放散量 (mg/時・m ²)					
	試験1 普通セメント (A社製)	試験2 高炉B種セ メント(A社)	試験3 早強セメント (A社製)	試験4 早強セメント (B社製)	試験5 早強セメント (C社製)	試験6 早強セメント (C社製) +AE減水剤
脂肪族炭化水素						
n-ヘキサン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ヘプタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-オクタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ノナン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-デカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ウンデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ドデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-トリデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-テトラデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ペンタデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ヘキサデカン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4-ジメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,2,4-トリメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
トルエン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
エチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
キシレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
スチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,3,5-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,4-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,3-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
α-ピネン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
リモネン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
塩素化炭化水素						
トリクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
テトラクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロホルム	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,1,1-トリクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2-ジクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2-ジクロロプロパン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
四塩化炭素	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロジプロモメタン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p-ジクロロベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
酢酸エチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND
酢酸ブチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-ブタノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2-エチル-1-ヘキサノール	30.9	29.4	36.8	33.9	30.6	31.8
メチルエチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
メチルイソブチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ノナール	ND	ND	ND	ND	ND	ND
デカノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表 12 DEHP 添加後 92 日目の揮発性有機化合物放散量

化合物名	揮発性有機化合物放散量 (mg/時・m ³)						
	試料1 普通セメント (A社製)	試料2 高炉石炭セ メント(A社 製)	試料3 早強セメン ト(A社製)	試料4 早強セメン ト(B社製)	試料5 早強セメン ト(C社製)	試料6 早強セメント (C社製) +AE減水剤	
脂肪族炭化水素	n-ヘキサン	ND	ND	ND	ND	ND	
	n-ヘプタン	ND	ND	ND	ND	ND	
	n-オクタン	ND	ND	ND	ND	ND	
	n-ノナン	ND	ND	ND	ND	ND	
	n-デカン	ND	ND	ND	ND	ND	
	n-ウンデカン	ND	ND	ND	ND	ND	
	n-ドデカン	ND	ND	ND	ND	ND	
	n-トリデカン	ND	ND	ND	ND	ND	
	n-テトラデカン	ND	ND	ND	ND	ND	
	n-ペンタデカン	ND	ND	ND	ND	ND	
	n-ヘキサデカン	ND	ND	ND	ND	ND	
	2,4-ジメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND	
	2,2,4-トリメチルペンタン	ND	ND	ND	ND	ND	
	ベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	
トルエン	ND	ND	ND	ND	ND		
芳香族炭化水素	エチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	
	キシレン	ND	ND	ND	ND	ND	
	スチレン	ND	ND	ND	ND	ND	
	1,3,5-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	
	1,2,4-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	
	1,2,3-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	
	1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	ND	
	α-ピネン	ND	ND	ND	ND	ND	
	リモネン	ND	ND	ND	ND	ND	
	塩素化炭化水素	トリクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND
		テトラクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND
		クロロホルム	ND	ND	ND	ND	ND
		1,1,1-トリクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND
		1,2-ジクロロエタン	ND	ND	ND	ND	ND
1,2-ジクロロプロパン		ND	ND	ND	ND	ND	
四塩化炭素		ND	ND	ND	ND	ND	
クロロジブロモメタン		ND	ND	ND	ND	ND	
p-ジクロロベンゼン		ND	ND	ND	ND	ND	
酢酸エチル		ND	ND	ND	ND	ND	
酢酸ブチル		ND	ND	ND	ND	ND	
n-ブタノール		ND	ND	ND	ND	ND	
2-エチル-1-ヘキサノール		32.0	21.7	41.0	33.9	20.8	
メチルエチルケトン		ND	ND	ND	ND	ND	
メチルイソブチルケトン	ND	ND	ND	ND	ND		
アルデヒド類	ノナール	ND	ND	ND	ND	ND	
	デカノール	ND	ND	ND	ND	ND	

樹脂気孔型拡散型サンプラーの捕集速度

—ノナナール、デカナール、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、
ペンタデカン、ヘキサデカン、2,2,4-トリメチルペンタン—

分担研究者：河合 俊夫 中央労働災害防止協会 大阪労働衛生総合センター

研究要旨

室内空気質汚染物質としての揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds）、ホルムアルデヒド、トルエン、キシレン、パラジクロロベンゼンなどはよく知られている。これ以外にも数多くの化学物質が測定され、シックビルディング症候群との関連の研究がなされている。

平成 16、17 年「全国規模の疫学研究によるシックハウス症候群の実態と原因解明」岸 玲子（北海道大学大学院医学研究科）らの報告では 48 物質の測定（活性炭に捕集揮発性有機化合物 34 種類と DNP 誘導物質 14 種類）と、微生物由来揮発性有機化合物 8 種類が測定され、シックハウス症候群との詳細関連を報告している。しかしこれらの報告では厚生労働省の「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会」で示されている指針値および指針値案が示されている物質テトラデカン、ノナナールの解析はなされていない。この理由は上記物質の捕集にポンプを必要としない拡散型のサンプラーを使用していることによる。すなわち拡散型サンプラーではテトラデカン、ノナナールの捕集速度が求められていないことによる。

本研究ではこれら物質の拡散法による捕集の可能性と捕集速度を求め、合わせて現在、指針値が検討継続されている C8-C16 脂肪族飽和炭化水素の一部であるドデカン、トリデカン、2,2,4-トリメチルペンタン、ペンタデカン、ヘキサデカンおよび C8-C12 脂肪族飽和アルデヒドのデカナールの捕集速度を求めることで上記調査（平成 16、17 年）の解析データ資料として新たに追加することでより詳細な報告となる。

研究協力者

永滝 陽子	中央労働災害防止協会 大阪労働衛生総合センター
竹田 誠	北海道大学大学院医学研究科 公衆衛生学分野
荒木 敦子	北海道大学大学院医学研究科 公衆衛生学分野
金澤 文子	北海道大学大学院医学研究科 公衆衛生学分野

を確立し、あらたに 8 種類の揮発性化学物の室内濃度を明らかにすることを研究目的とする。

B. 研究方法

研究項目は次の項目となり、それぞれの項目にしたがって報告する。

1. GC/MS を用いた分析条件
2. 定量下限値、回収率（抽出率）
3. 拡散法測定の捕集速度
4. 平成 16 年度室内濃度全国調査の応用例事例

（倫理面への配慮）

今回の報告は人に対する有害物質の影響ではなく分析、捕集方法の基礎的な研究である。これらの結果については、積極的に公表し、他の研究機関が測定する場合この技術を応用することができる。倫理面への配慮には該当しない。

1. GC/MS を用いた分析条件

シック関連化学物質の生体への影響は低濃度のばく露が影響することから微量分析を行なう精度の高い方法が必要である。これら分

A. 研究目的

シックハウス症候群は多種類の微量（ppb レベル）揮発性有機化合物と室内カビ類、ダストの複合汚染が問題である。特に揮発性化学物質については厚生労働省の「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会」でもあらたな揮発性化学物質の有害性が検討されている。室内においてこれらの揮発性化学物を測定する場合に、ポンプを使用しない拡散型のサンプラーは小型で軽量、またポンプの吸引音やポンプの吸引速度の監視の必要性のないため、住民自身が生活住宅で長時間捕集できる点で優れている。拡散型サンプラーによるノナナール、デカナール等の測定方法

析機器としては一般的に液体クロマトグラフ（HPLC：High Performance Liquid Chromatograph）、ガスクロマトグラフ（GC Gas Chromatograph）、ガスクロマトグラフ質量分析（GC/MS Gas Chromatograph-Mass Spectrometer）が用いられている。GC/MSは化学物質の分子量や構造情報を知ることができ、また特定のフラグメントイオンを用いて微量化学物質の定量ができる。さらに、研究機関の分析機器として普及していることからGC/MSを用いて検討した。また抽出は、以前のデータを活用することを目的とするため、二硫化炭素による抽出を用いた。

1-1. 検討化学物質の性質

検討化学物質8種類の性質は液体であり、特異的な臭気をもっている脂肪族類である。沸点は99℃以上で蒸気圧の記載の無い物質も含まれる。蒸気圧の記載ある化学物質の蒸気圧はトルエンに比べて低く室内への気体拡散は少ないと考えられる（表1）。

1-2. 化学物質の製造と分析機器

分析機器はAgilent（米国）GC6890A / MS5973を使用した。化学物質の製造会社および純度は表2の如くである。

1-3. 分析条件の検討

シック関連物質として活性炭に捕集された34化学物質と、今回調査の8種類の化学物質がクロマトグラムにおいて分離できる分析条件の検討と、正確さ、精度、感度が良好な確認イオンと定量イオン条件の検討をした。

2. 捕集剤からの抽出条件

固体捕集剤としては活性炭、XAD2樹脂、シリカゲルが用いられる。このうち、活性炭は有機溶剤の捕集として広く用いられ、シックの既存化学物質の捕集に用いられている。このことから捕集剤として活性炭を使用した。捕集後の脱着溶媒については、既存の34物質と同時に抽出するために二硫化炭素による条件を検討した。

検討は8種類の化学物質の混合溶液を活性炭に2μl添加し混合。窒素で乾燥させ約1時間放置後、各溶媒1mlで脱着し、標準溶液と比較した。標準溶液は溶媒0.999mlに1μlの標準溶液を加え最終濃度が2μg/mlになる

ように調製した。

3. 拡散型サンプラーの捕集速度

拡散型サンプラーの捕集速度の求め方は市販されている化学物質ポンペを純粋な空気では希釈して用いるか、化学物質溶液に空気をいれバブリングさせて気体を発生させその濃度をGCなどでモニターし、空気などで希釈して既知の濃度を捕集サンプラーにばく露させる方法とがある。8物質については、既知の濃度の空気ポンペを作ることが難しいことと、蒸気圧が低いためバブリング法での気化が少なく瞬間的な空気濃度を測定するにはGC感度でのモニター測定が容易でないことから、ポンプ吸引による活性炭への捕集と拡散原理を用いた活性炭への捕集を並行測定し、ポンプ法で得られた化学物質濃度と拡散法で得られた濃度の比較から拡散型サンプラーの化学物質の捕集速度を求めた。この方法では種類の異なる化学物質の捕集速度を求めることが可能である。

3-1. 化学物質の気体発生と捕集方法

8化学物質（ノナナール、デカナール、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、2,2,4-トリメチルペンタン）とトルエンを蒸留水に溶解し、新鮮空気で溶液をバブリングさせて気体を発生させた。

化学物質の気体発生と捕集は次の方法で行なった（図1、図2、図3）。

- 1) 個々の溶剤を30μlとり、蒸留水で10に定容、混合した溶液を試料とする。
- 2) 1)の試料200mLをバブラーガラス瓶に入れ、新鮮空気を注入バブリングさせ、その空気をばく露バッグ（100l）に3.5l/minで注入した。
- 3) ばく露バッグには拡散型サンプラー（VOC-SD：SUPELCO製）とポンプ型の活性炭管（HFAC-2B：G L製）による並行測定（1時間）を行い、得られた捕集量を比較してサンプリング速度を求めた。

注）ポンプサンプラーは石鹼膜流量計で流量調整した。

（活性炭管の活性炭固定にガラスウールが使用されているがこれへの吸着は1%

以下であった。）

C. 研究結果

1. GC/MS を用いた分析条件

既存物質 34 物質と新規測定物質 8 種類の VOC のピークがクロマトグラムにおいて分離できる分析条件として表 3 が得られた。8 種類の化学物質の主なスペクトルイオンは数種観察できるが、物質の特異性と分析感度を考慮して確認イオンと定量イオンを決定した（表 4）。また感度を上げるために各物質の定性、定量範囲はリテンション時間を考慮したグループ分けを行った。

1-1. 定量

定量は内部標準法で行なった。内部標準物質（IS）はトルエン-d8（ $0.2 \mu\text{g/ml}$ ）を用いた。標準溶液は市販されている試薬を IS の含有している溶媒に希釈して 0、0.1、0.5、1.0、 $10 \mu\text{g/ml}$ 濃度を調製した。これらの分析条件で得られた検量線は図 4、表 5 の如くである。

2. 捕集剤からの抽出

活性炭からの抽出溶媒は二硫化炭素で行なった。回収率は標準溶液 2mg/ml 相当の溶液 $1 \mu\text{l}$ を、二硫化炭素 0.999ml に加えた物を標準液（A）とカーボンモレキュラーシープ（活性炭）に標準溶液 $1 \mu\text{l}$ （ 2mg/ml ）添加し二硫化炭素溶液 1ml で抽出した（B）を比較（ $B/A \times 100\%$ ）した。表の値は 10 回の平均値である。

抽出率はノナール、デカナールのアルデヒド類が 67.0、68.9%と低い。その他の化学物質は良好である（89.5～118.6%）（表 6）。

2-1. 定量下限値

装置定量下限値は検量線濃度 $0.5 \mu\text{g/ml}$ を用いて 5 回測定し、計算から求めた。定量下限値（LOQ、Limit of quantitation）を標準偏差 $\times 3$ 倍で求めると 8 種類の化学物質のなかで 2.2.4-トリメチルペンタン $0.04 \mu\text{g/ml}$ が低く、デカナール $0.16 \mu\text{g/ml}$ が高値であった（表 7）。

3. 捕集速度

捕集速度はポンプ法と拡散法の関係から拡散法の捕集速度を求めた。バブラーで混合化学物質の気体を発生させ、一回の測定に 5 ポ

ンプサンプラーと 5 拡散サンプラーを一時間並行測定した。測定回数は 5 回（25 捕集）行なった。ポンプの流量は 100ml/min で吸引した。2.2.4 トリメチルペンタン、ノナール、デカナール、ドデカン、トリデカンの 5 化学物質とトルエンはポンプ法と拡散法との間には高い有意な相関が得られたがテトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカンは相関が得られなかった（ポンプ法には吸着されているが拡散型サンプラーには吸着量が非常に少ない）。相関が得られた 5 化学物質とトルエンの一次回帰式を求めた（図 5）。ポンプ法は $\mu\text{g/m}^3$ 、拡散法は μg であることから一次回帰式の傾きは容積 m^3 である。捕集時間は 60 分である。捕集速度は次で求められる。容積（ $\text{m}^3=10^6\text{ml}$ ）/時間（60min）= ml/min 。捕集速度はトリデカンが 15ml/min でデカナール 100ml/min が得られた。トルエンは 41ml/min でサンプラー市販元が示している 47.6ml/min と比べて著しい差は見られない（表 8）。

気中濃度に換算した定量下限値は装置定量下限値/（捕集速度 \times 捕集時間）で求めた。気中濃度に換算した定量下限値は 1.0 から $1.7 \mu\text{g/m}^3$ の範囲であるが、分析の実際の定量下限値は捕集時間を考慮して 5 化学物質とも $10 \mu\text{g/m}^3$ とした（表 9）。

4. 平成 16 年度室内濃度全国調査の応用結果

室内環境測定の同意が得られた住宅を対象として実施した。住宅の種類は大半が木造戸建で築 1 年から 8 年である。測定地域と住宅数は札幌 65 軒、福島県 30、愛知県 40、大阪 79、岡山 50、北九州 20 の 284 軒で住宅測定場所は居間と寝室を実施した。実際に測定された件数は居間が 284 件数、寝室が 260 件数である。多くの住宅で検出（ $10 \mu\text{g/m}^3$ 以上）された化学物質はホルムアルデヒド $>$ デカン $>$ アセトンで 86～97%である。今回の 5 物質ではトリデカンが 43～48%の住宅で検出されている。ドデカンは 22～24%、デカナールは 8～12%の住宅で検出された（表 10）。次に多くの住宅を測定した札幌と大阪の平均値を比較した。比較は札幌、大阪いずれかの地区で平均値 $10 \mu\text{g/m}^3$ 以上の物質を Welch の方法で有意差検定した。ホルムアルデヒド、アセトアル

デヒド、アセトン、酢酸エチル、トルエン、デカン、リモネン、ウンデカン、ドデカンが有意に高値であった。パラジクロロベンゼンは札幌が低値であり、地区差がみられる（表 11）。

D. 考察

1. GC/MS を用いた分析条件

シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会中間報告書（厚生省生活衛生局企画課、生活化学安全対策室）にはトルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン、パラジクロロベンゼンなどの分析の基準に GC/MS を用いることとしている。分析機器の性能も詳細に決められている。今回使用した機器もこれらの性能に適合している。確認イオンと定量イオンの選定は MS イオンの組み合わせを変えて検討した（表 4）。この組み合わせは一般的に言われている 1 番強度の強いイオンを定量イオンに、2 番めの強度のイオンを確認イオンとして測定・定量操作を行うことと一致している。確認イオンが一致する化学物質があるがピーク検出時間が異なるので定量には問題が無い。これらイオンを用いた検量線は 0.1 から 10 $\mu\text{g/ml}$ までの直線が得られ、低濃度の分析に十分に適応できると考える。活性炭からの 8 化学物質抽出は二硫化炭素でノナール 67%とデカナール 68.9%とやや低い。他の物質は良い結果であった。

装置の定量下限値は標準溶液 0.5 $\mu\text{g/ml}$ を基準に計算し環境中濃度に換算した高い値はトリデカンの 1.67 $\mu\text{g/m}^3$ であるが、捕集時間の短い場合を見越し、10 $\mu\text{g/m}^3$ とした。なお、これらの定量化下限値の計算は平成 13 年 3 月環境省環境管理局水環境部水環境管理課要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）に準じて求めた。

有害化学物質を拡散の法則で行う方法はポンプを必要としないことから、小型、軽量であること、電気を用いないので引火の心配が無いこと、ポンプの稼動状態の確認が不要などの理由で近年よく使用される様になってきている。拡散型のサンプラーは数社から市販されており、取扱書には一部溶剤の捕集速度は示されているがその保証はしていない。

このことから拡散法による測定を行なう場合は当該物質の捕集速度を実験で求めることが必要である。水溶液に溶解された混合化学物質を空気でバブリングすることで気化させ、その気化物をポンプ法と拡散法で捕集し、濃度を比較することで捕集速度を求めた。この方法は多種類の化学物質の捕集速度を一度に求めることが可能である。8 化学物質のうち分子量の大きいテトラデカン（198.4）、ペンタデカン（212.4）、ヘキサデカン（226.5）は樹脂気孔型拡散型サンプラーでは捕集できなかった。すなわち分子量の大きな物質の拡散法での捕集には注意をする必要がある。捕集速度が得られた 2.2.4 トリメチルペンタン、ノナール、デカナール、ドデカン、トリデカンを用いて平成 16 年度の解析をすると、トリデカン、ドデカンが多く室内から検出されている。また地域差を札幌と大阪で比較すると色々な物質が有意に高値でありドデカンも札幌で有意（ $P < 0.01$ ）に高値であることからこれらの値もシックハウス症候群の解明に考慮する必要がある。

E. 結論

- 1) GC/MS による低濃度分析条件が確立された。
- 2) 2.2.4 トリメチルペンタン、ノナール、デカナール、ドデカン、トリデカンの拡散型サンプラーの捕集速度が実験より求められた。しかし、分子量の大きなテトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカンは捕集速度を求めることができない。
- 3) 平成 16 年度の全国調査ではトリデカン、ドデカンが多く住居から検出されている。
- 4) 地域差として札幌と大阪を比較すると札幌は数種類の化学物質が有意に高値であり、住宅構造や生活環境の違いが考えられる。

F. 健康危険情報

なし

厚生労働科学研究費補助金（地域健康危機管理研究事業）
分担研究報告書

G. 研究発表

1. 論文発表（発表誌名巻号・頁・発行年等）

特になし

Pieckova E, Jesenska Z. : Microscopic fungi in dwellings and their health implications in humans. Ann Agric Environ Med. ;6 : 1-11. 1999

2. 学会発表

1) 第 35 回有機溶剤中毒研究会で発表

日時：平成 19 年 10 月 26 日（金）～27 日（土）

場所：西日本総合展示場

Yasugi T., Kawai T., Mizumuma K., Horiguti S., Iguchi H., Ikeda M. : Occupational dimethylformamide exposure 1. Diffusive sampling of dimethylformamide vapor for determination of time-weighted average concentration in air Int Arch Occup Environ Health 63:449-453 1992

H. 知的財産権の出願・登録状況

（予定を含む。）

1. 特許取得

現在考えていない。

2. 実用新案登録

現在考えていない

Kawai T., Yasugi T., Uchida Y., Ikeda M. A personal diffusive sampler for occupational acetone vapor exposure monitoring Toxicology Letters, 55:295-302 1991

・参考文献

Yamagudhi T, Nakajima D, Ezoe Y, Fujimaki H, Shimada Y, Kozawa K, Arashidani K, Goto S, : Measurement of Volatile Organic Compounds (VOCs) in New Residential Buildings and VOCs Behavior over Time. J Uoeh ,28] 13-37. 2006

Kawai T., Yasugi T., Uchida Y., Ikeda M. : Personal Diffusive Sampler for Methanol a Hydrophilic Solvent. :Bull. Environ. Contam. Toxicol. 44:514-520 1990

Wessen B, Schoeps KO., : Microbial volatile organic compounds--what substances can be found in sick buildings? Analyst 121:1203-5. 1996

Katja E., Jutta B., Hanna O., Ursula K., Erich J., Lothar D. : Determination of selected microbial organic compounds by diffusive sampling and dua-column capillary GC-FID—a new feasible approach for detection of an exposure to indoor mould fungi? J. Environ. Monit., 1: 445-452, 1999

ANNE K., YVES A., VELI-MATTI K.. : Sensory Irritating Potency of Some Microbial Volatile Organic Compounds (MVOCs) and a Mixture of Five MVOCs Archives of Environmental Health. 54 : 342-352, 1999

厚生労働科学研究費補助金（地域健康危機管理研究事業）
分担研究報告書

表 1. 化学物質の性質

物質名	分子量	CAS No	融点	沸点	化学式	形状
2.2.4 トリメチルペンタン	114.2	540-84-1	-107	99	C ₈ H ₁₈	液体
ノナール	142.2	124-19-6	-7	215	C ₉ H ₁₈ O	液体
デカナール	156.3	112-31-2	7	230	C ₇ H ₁₉ CHO	液体
ドデカン	170.3	112-40-3	-10	216	C ₁₂ H ₂₆	液体
トリデカン	184.4	629-5-5	-6	230	C ₁₃ H ₂₈	液体
テトラデカン	198.4	629-59-4	5.5	251	C ₁₄ H ₃₀	液体
ペンタデカン	212.4	629-62-9	10	263	C ₁₅ H ₃₂	液体
ヘキサデカン	226.5	544-76-3	18	280	C ₁₆ H ₃₄	液体
トルエン	92.1	108-88-3	-93	111	C ₆ H ₅ CH ₃	液体

表 2. 使用化学物質と分析機器等

物質名	使用薬品等の製造会社	純度(%)	比重
2.2.4 トリメチルペンタン	和光純薬	99.0	0.692
ノナール	Alfa Aesar	97.0	
デカナール	SIGMA	99.0	0.832
ドデカン	和光純薬	99.0	0.746
トリデカン	和光純薬	99.0	0.756
テトラデカン	和光純薬	99.0	0.763
ペンタデカン	Aldrich	99.0	0.796
ヘキサデカン	Aldrich	99.0	0.773
トルエン	和光純薬	99.5	0.866
その他			
二硫化炭素	和光純薬		作業環境用
トルエンd8	関東化学		標準溶液
室内環境測定用VOCs混合標準溶液45種			関東化学
捕集機材			
拡散型サンプラー	シグマアルドリッチ		VOC-SD (樹脂気孔型拡散型)サンプラー)
アクチブサンプラー ポンプ	GLサイエンス SKC		AEROLEハイプー活性炭
暴露チャンバー	試作品		
分析機器			
GC/MS機器	Agilent(米国)		

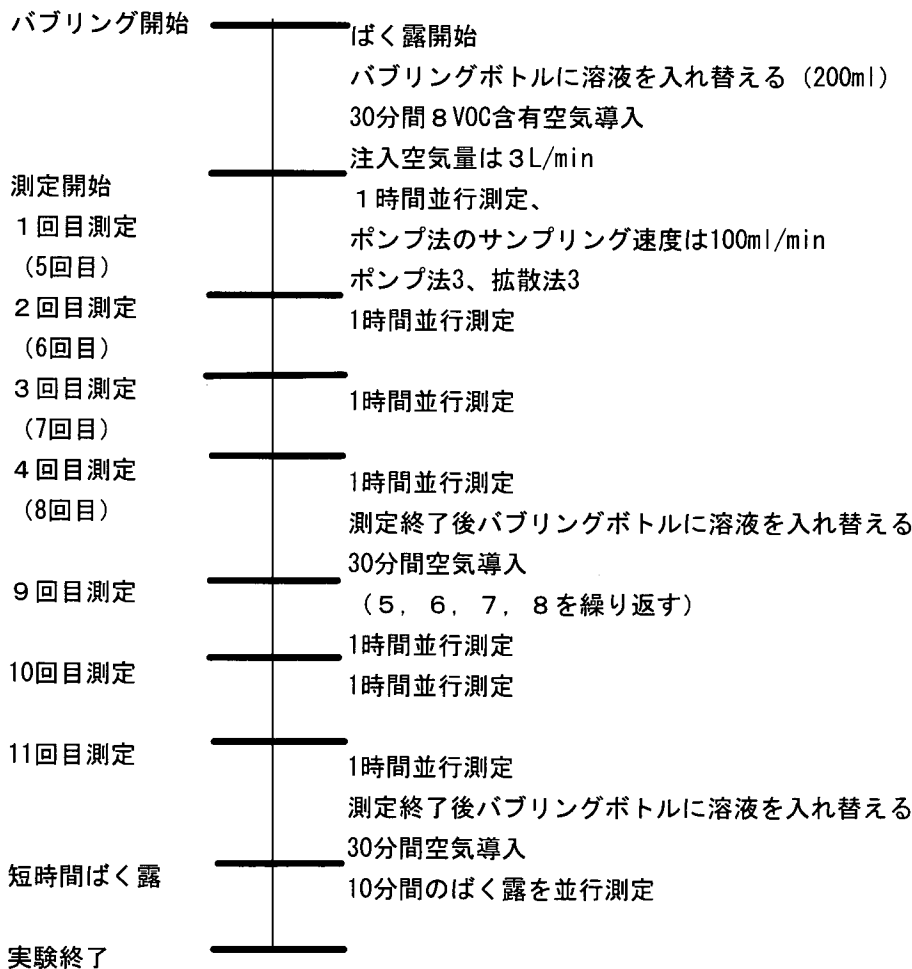
表 3. 分析機器と分析条件

GC/MS機器	Agilent(米国) GC6890A / MS5973を使用
カラム	DB-1、60m * 0.25mm * 1.0 μm J&W(米国)
分析条件	
注入口温度	250°C
分析温度条件	
温度	40°Cで10min 一段昇温7°C/minで280°C、2min
注入力・方法	2 μL スプリット 5:1
カラム流量	He 1ml/min, コンスタント流量
インターフェース温度	250°C
イオン源温度	230°C
イオン化電圧	70eV
検出モード	SIM

表 4. 定量イオン、確認イオンとクロマトグラム検出順位

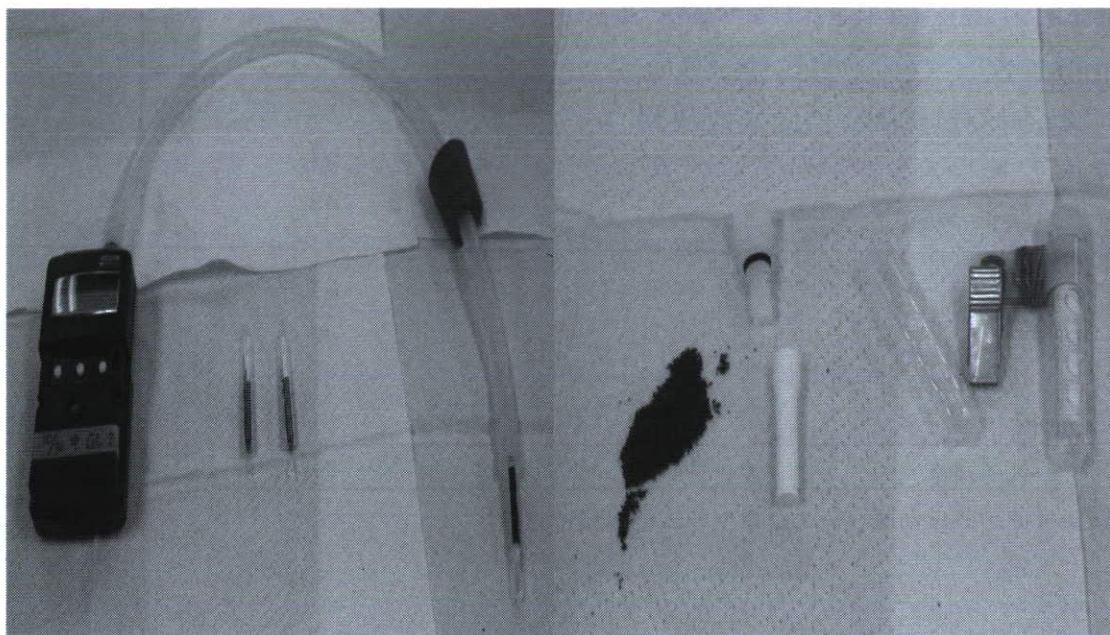
検出順位	物質名	検出時間(分)	定量イオン	確認イオン
13	2,2,4-トリメチルペンタン	16.43	41	57
34	ノナール	29.84	98	57
37	デカナール	31.93	55	43
38	ドデカン	32.14	85	71
39	トリデカン	34.31	71	57
40	テトラデカン	36.31	57	43
41	ペンタデカン	38.19	71	57
42	ヘキサデカン	39.95	71	57
17	トルエン	19.38	92	91

注) 本分析条件での既存物質(42)のクロマトグラム検出順位を示す。



注) バブリング溶液は 1000ml の蒸留水に各 8 種類とトルエン液 30 μ l を加えた。

図 1. ばく露工程



ポンプ法測定機器

拡散法測定機器

図 2. ポンプ法と拡散法の測定機器

ガス発生装置と捕集（標準ガスが無い場合）

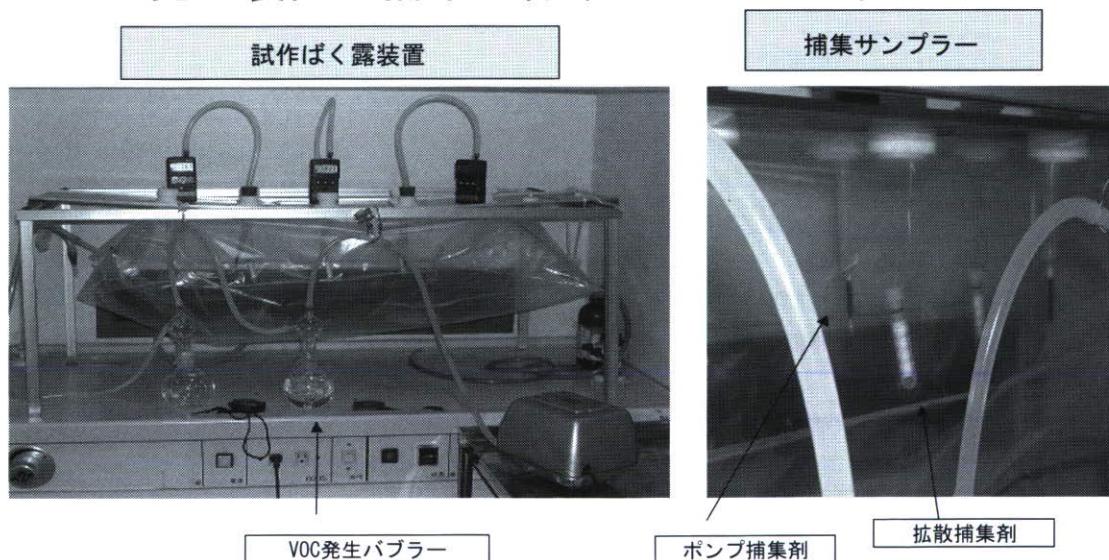


図 3. ガス発生装置

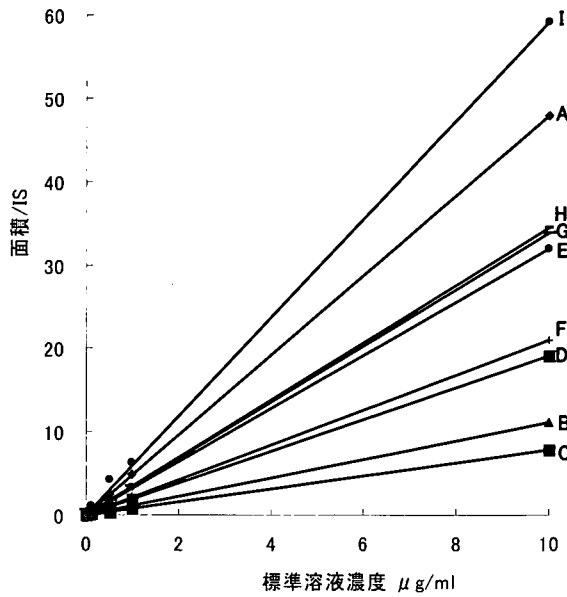


図 4. 8 化学物質の検量線

検量線濃度は 0、0.1、0.5、10 μg/ml である
 A から I の記号名は表 5 に示す。

表 5. 8 化学物質の検量線回帰式と相関係数

物質名	図記号	回帰式	相関係数
2,2,4-トリメチルペンタン	A	$Y=4.79X$	1.000
ノナール	B	$Y=1.11X$	1.000
デカナール	C	$Y=0.78X$	1.000
ドデカン	D	$Y=1.90X$	1.000
トリデカン	E	$Y=3.20X$	1.000
テトラデカン	F	$Y=2.10X$	1.000
ペンタデカン	G	$Y=3.38X$	1.000
ヘキサデカン	H	$Y=3.45X$	1.000
トルエン	I	$Y=5.93X$	0.999

表 6. 添加抽出率

物質名	標準液 (A)	Aの変動率	カーボンモレキュラー シープ(B)	Bの変動率	添加回収率 (B/A*100)
	mg	%	mg	%	%
2,2,4-トリメチルペンタン	1.4	10.5	1.7	1.5	118.6
ノナール	2.0	11.2	1.3	3.2	67.0
デカナール	2.0	17.4	1.4	2.7	68.9
ドデカン	1.8	10.3	2.0	2.2	108.0
トリデカン	1.7	31.3	2.0	5.7	118.9
テトラデカン	2.0	10.7	2.1	3.6	105.5
ペンタデカン	1.9	10.6	2.0	3.6	109.5
ヘキサデカン	1.9	10.7	1.8	2.5	94.4
トルエン	2.7	7.7	2.4	5.1	89.5

検体数は 10

回収率は標準溶液 2mg/ml 相当の溶液を 1 μl、二硫化炭素 1ml に加えた物を標準液 (A) とし、次にカーボンモレキュラーシープに標準溶液 1 μl 添加し (2mg./ml) 1ml の二硫化炭素溶液 1ml で抽出した (B) と比較した。

表 7. 8 化学物質の定量下限

物質名	2,2,4-トリメチルペンタン	ノナール	デカナール	ドデカン	トリデカン	テトラデカン	ヘンタデカン	ヘキサデカン
標準溶液濃度 (μg/ml)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
1	0.487	0.555	0.557	0.512	0.531	0.531	0.562	0.555
2	0.487	0.555	0.557	0.520	0.531	0.531	0.562	0.555
3	0.508	0.468	0.471	0.491	0.478	0.474	0.474	0.449
4	0.502	0.454	0.457	0.487	0.474	0.475	0.474	0.461
5	0.517	0.471	0.460	0.490	0.485	0.489	0.492	0.479
平均値	0.500	0.506	0.512	0.533	0.513	0.486	0.513	0.500
標準偏差	0.013	0.050	0.053	0.016	0.029	0.028	0.041	0.046
IDL	0.026	0.101	0.107	0.032	0.059	0.056	0.082	0.092
MDL	0.028	0.108	0.114	0.034	0.062	0.060	0.087	0.098
LOQ	0.040	0.151	0.160	0.047	0.088	0.084	0.123	0.138

IDL = 標準偏差 × 2 倍 (装置検出下限値 Instrument Detection Limit)

MDL = 標準偏差 × 2.132 (検出下限値: Method Detection Limit)、2.132 は自由度 n-1 の危険率 5% (片側) の t 値

LOQ = 標準偏差 × 3 倍 (定量下限値: Limit of quantitation)

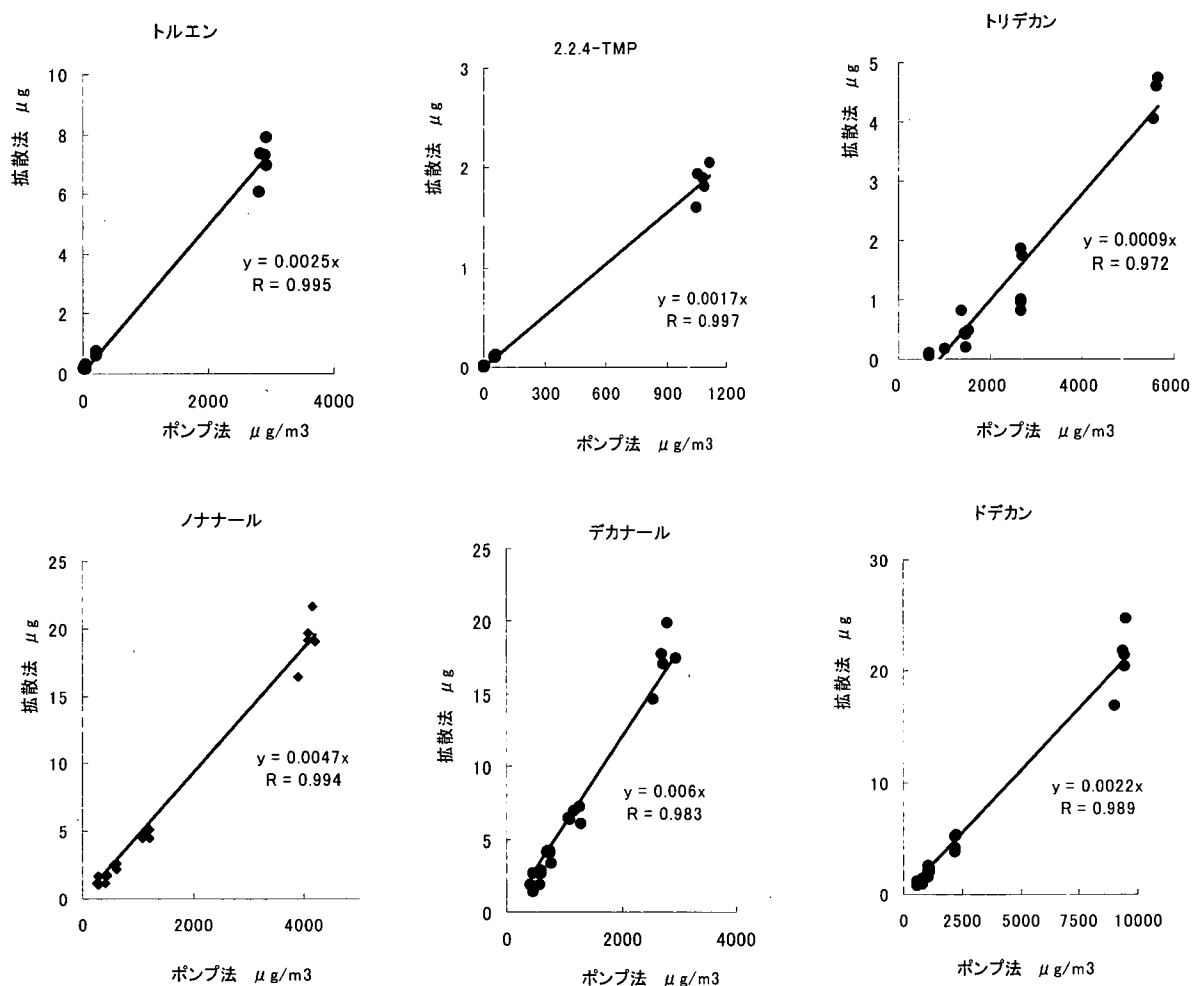


図 5. ポンプ法と拡散法の関係

厚生労働科学研究費補助金（地域健康危機管理研究事業）
分担研究報告書

表 8. 一次回帰式から求めた拡散サンプラー捕集速度

	回帰式	相関係数	捕集速度
2.2.4 トリメチルペンタン	Y=0.0017X	0.997	28.3
ノナール	Y=0.0047X	0.994	78.3
デカナール	Y=0.006X	0.983	100
ドデカン	Y=0.0022X	0.989	36.6
トリデカン	Y=0.0009X	0.972	15
テトラデカン	—	—	—
ペンタデカン	—	—	—
ヘキサデカン	—	—	—
トルエン	Y=0.0025X	0.995	41

X はポンプ法による気中濃度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Y は拡散法による 1 時間の吸着量 μg

表 9. 気中濃度換算値の定量下限値

	2.2.4 トリメチルペンタン	ノナール	デカナール	ドデカン	トリデカン
捕集速度 (ml/min)	28.3	78.3	100	36.6	15
捕集時間 (min)	1440	1440	1440	1440	1440
IDL ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.649	0.895	0.742	0.599	1.111
MDL ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.692	0.954	0.791	0.639	1.184
LOQ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.974	1.343	1.113	0.899	1.667
気中濃度定量下限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	10	10	10	10	10

今回の気中濃度定量下限値

捕集速度 (ml/min) は実験で得られた値

指定した捕集時間 (1 日間の捕集: 60 分 \times 24 時間)

今回の気中濃度定量下限値: 指定した捕集時間に満たないサンプルも存在したことから安全を考えた値

厚生労働科学研究費補助金（地域健康危機管理研究事業）
分担研究報告書

表 10. 居間・寝室の化学物質検出順位

物質名	居間(284)			寝室(260)		
	順位	検出数	検出%	順位	検出数	検出%
ホルムアルデヒド	1	276	97	1	253	97
デカン	2	253	89	3	236	91
アセトン	3	243	86	2	247	95
トルエン	4	216	76	4	194	75
アセトアルデヒド	5	179	63	5	174	67
リモネン	6	151	53	7	123	47
*トリデカン	7	137	48	8	111	43
α-ピネン	8	132	46	6	125	48
酢酸エチル	9	108	38	11	81	31
ウンデカン	10	107	38	10	90	35
p-ジクロロベンゼン	11	94	33	9	106	41
*トデカン	13	69	24	13	58	22
*デカナール	15	35	12	19	21	8
*ノナール	26	7	2	26	7	3
*2,2,4-トリメチルペンタン	40	1	0	37	1	0

室内濃度が 10 μg/m³以上濃度検出されたもの

表 11. 札幌と大阪の地区比較

	札幌(65)	大阪(79)
温度	23.5	24.8
湿度	56.3	58.9
ホルムアルデヒド	59**	31
アセトアルデヒド	29**	14
アセトン	45*	24
酢酸エチル	19*	10
トルエン	19**	14
α-ピネン	24	25
デカン	20**	13
p-パラジクロロベンゼン	5**	33
リモネン	22**	11
ウンデカン	16**	7
*トデカン	10**	7
*トリデカン	23	12

札幌、大阪いずれかの地区で平均 10 μg/m³以上の物質
: Welch の方法で有意差検定** : P<0.01、* : P<0.05
単位 μg/m³

室内のダスト中及び空気中可塑剤、難燃剤、殺虫剤等の分析法開発に関する研究

分担研究者 齋藤育江 東京都健康安全研究センター

研究要旨

シックハウス症候群の原因となる化学物質を調査するために、住宅室内のダスト中及び空気中の可塑剤、難燃剤、殺虫剤等計 38 物質の分析法を検討した。

1. ダスト中化学物質の分析法

ダスト分析においては、住宅での採取後、分析実施までの保存期間にダスト中の測定対象物質が増減しない保存方法を検討した。また、少量のダスト（50mg 程度）から測定対象物質を効率よく抽出し分析する方法を検討し、各物質についての回収率を求めた。検討の結果、保存方法としては、採取したダストをガラス試験管に入れてテフロンテープで密栓し、アルミ箔に包んで冷凍（-20℃）する方法を選択した。異なる住宅で採取された試料について（n=3）、採取直後と 1 年間保存後の濃度を比較したところ、検出された主な物質の平均濃度は、保存後には採取直後の 72%～129%であり、1 年間はほぼ良好な状態で試料を保存できることが分かった。また、操作ブランクを低減し、抽出溶媒に少量のアセトンを用いることにより、50mg 以上のダストの場合、測定対象物質の定量下限値は 0.04 μg/g～4.0 μg/g と低濃度まで分析可能であった。添加回収試験の結果、各物質の回収率はいずれも 80%以上と良好であった。

2. 室内空気中化学物質の分析法

空気分析においては、ポンプを用いたアクティブ法により空気を採取することとし、採集中のポンプの騒音を抑えるために、低流量（200mL/min）での測定法を検討した。また、酸化防止剤及びピレスロイド系殺虫剤は、空気採取中に酸化され回収率が低下することから、サンプラーへの酸化防止剤の添加を検討し、通気後の回収率を求めた。検討の結果、直径 1cm のオクタデシルシリカゲルフィルターを用いたミニサンプラーを開発し、200mL/min の流速で 48 時間の空気採取を行った（空気量：576L）。空気採取後のミニサンプラーはアルミ箔に包んで冷凍保存（-20℃）し、空気採取後 10 日以内に分析した。各測定対象物質の定量下限値は、空気採取量が少量であるにもかかわらず、0.64ng/m³～61.4 ng/m³と低濃度まで分析が可能であった。また、酸化防止剤として、空気採取フィルターにアスコルビン酸を添加したところ、各物質の回収率は、ジブチルヒドロキントルエン（BHT）を除き 80%以上であった。BHT の平均回収率は 68%と推定された。

以上より、ダストは 50mg 以上、空気は流速 200mL/min で 48 時間の採取により、各測定対象物質を精度良く測定する方法を確立した。本法は、少量の試料で多種類の化学物質を同時に測定できることから、試料採取者及び住宅居住者の負担を軽減した有用な測定法であると考えられる。

また、開発した空気採取用ミニサンプラーは個人暴露モニター用としても利用可能と考えられる。

A. 研究目的

シックハウスの原因となる室内環境中の化学物質については、揮発性有機化合物（VOC）及びアルデヒド類を中心に、これまでに多くの研究報告がなされてきた。しかし、室内にはこれらの揮発性の高い化学物質以外に、準揮発性有機化合物（SVOC）と総称される、比較的揮発性の低い物質も多く存在する。SVOC には可塑剤、難燃剤及び殺虫剤等が含まれるが、これら SVOC とシックハウス症候群との関連については、調査データが大変少ないのが現状である。そこで、本研究では、シックハウス症候群と SVOC との関連を調査するために、住宅室内のダスト中及び空気中の可塑剤、難燃剤、殺虫剤等の測定法確立を目的として検討を行った。また、住宅での調査の際に、

試料採取者及び住宅居住者への負担を軽減するため、少量のダスト及び空気試料で、多種類の化学物質を同時に検出できる精度の良い分析法の開発を目的とした。

B. 研究方法

1. 測定対象物質

国内における需要量及び生産量を考慮し、可塑剤、殺虫剤、難燃剤等の中から、次の 38 物質の SVOC を選択した。可塑剤：フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジエチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、アジピン酸ジエチルヘキシル、酸化防止剤：4-ノニルフェノール、ジブチルヒドロキントルエン、ピレスロイド

系殺虫剤等：ペルメトリン、フタルスリン、トランスフルトリン、フェノトリン、エトフェンプロックス、フェノブカルブ、S-421、リン酸トリエステル類：リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリス（2-クロロイソプロピル）、リン酸トリス（2-クロロエチル）、リン酸トリス（2-エチルヘキシル）、リン酸トリス（ブトキシエチル）、リン酸トリス（1,3-ジクロロ-2-プロピル）、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレシル、有機リン系殺虫剤：ジクロルボス、ダイアジノン、ジクロフェンチオン、クロルピリホスメチル、メチルパラチオン、クロルピリホス、フェニトロチオン、マラチオン、フェンチオン（及びフェンチオンスルホキシド）、ピリダフェンチオン。

2. ダスト中 SVOC 分析法

ダストの採取は、ペーパーフィルターを装着したハンドクリーナーを用いて行った。採取したダストは、直ちにガラス試験管に移し、栓をテフロンテープでシールして、分析直前まで冷凍保存（-20℃）した。分析に際しては、試料を室温に戻した後、食品、髪の毛、プラスチック片、紙、虫等を除き重量測定した。均一になるよう混合した後、50mg を分取、秤量し、アセトン 1ml を加えて 20 分間超音波抽出した。その後、室温で一晩静置した。次に、内部標準としてフタル酸ジ-n-ブチル-d₄、フルオランテン-d₁₀ 及びリン酸トリス（1*H*, 1*H*, 5*H*-オクタフルオロペンチル）を加え、遠心分離（2500rpm、10 分）後、得られた上清を分析用試料とした。測定対象物質の分析は、可塑剤、酸化防止剤及びピレスロイド系殺虫剤等については、ガスクロマトグラフ/質量分析計（GC/MS）を用い、リン酸トリエステル類及び有機リン系殺虫剤については、ガスクロマトグラフ-炎光光度分析計（GC-FPD）を用いた。また、フタル酸エステル類のコンタミネーションを防ぐため、抽出操作に使用する器具はすべて使用直前にアセトン中で 10 分間の超音波洗浄し、更に清浄なアセトンですすいで風乾した後に使用した。ダスト分析法の概要を図 1 に示す。

3. 空气中 SVOC 分析法

空気の採取には、新たに開発したミニサンプラー（ミヤノサイエンス製）を用いた（図 3）。ミニサンプラーは、ステンレス製のろ紙ホルダーに、直径 1cm に打ち抜いた ODS フィルター（Empore Disk C18 Fast Flow、3M 製）（アセトンにより浸漬洗浄済）をセットして調整した。空気は流速 200ml/分で 48 時間（576L）採取し、採取後のミニサンプラーはアルミ箔に包んでアルミバッグに入れ、分析直前まで冷凍保存（-20℃）した。分析に際しては、試料を室温に戻した後、フィルターを遠心管に入れ、アセトン 0.3mL を加えて 10 分間超音波抽出した。次に内部標準として、フタル酸ジ-n-ブチル-d₄、フルオランテン-d₁₀ 及びリン酸トリス（1*H*, 1*H*, 5*H*-オクタフルオロペンチル）を加え、遠心分離（2500rpm、10 分）後、得られた上清を分析用試料とした。空試験については未使用のフィルターを用いて同様の操作を行った。測定対象物質の分析は、ダストの分析と同様に、可塑剤、酸化防止剤及びピレスロイド系殺虫剤等については、GC/MS、リン酸トリエステル類及び有機リン系殺虫剤については、GC-FPD を用いた。なお、試験操作に用いる器具はすべて使用直前にアセトン中で 10 分間超音波洗浄し、更に清浄なアセトンですすいで風乾した後に使用した。空気分析法の概要を図 2 に示す。

4. 分析条件及び定量計算

GC/MS の分析条件を表 1 に、GC-FPD の分析条件を表 2 に示す。分析により得られた GC/MS 及び GC-FPD のクロマトグラムより、測定対象物質の同定及び定量を行なった。ピレスロイド系殺虫剤等については、定量用イオン及び確認用イオンのピークが標準物質の保持時間 ±5 秒以内に出現し、かつ両者の相対強度が標準物質の ±20% 以内であることにより同定した。また、有機リン酸エステル類については、ピークが標準物質の保持時間 ±5 秒以内に出現していることにより同定を行なった。定量は、可塑剤、難燃剤及びピレスロイド系殺虫剤等については測定対象物質と内部標準物質のピーク面積比を求め、有機リン酸エステル類及び有機リン系殺虫剤については同様

にピーク高比を求めて、別に作成した検量線より、下記の式を用いて定量計算を行なった。

・ダスト中濃度の計算式

$$Cd = \frac{(As - At) \times E}{v \times W}$$

Cd:ダスト中濃度 ($\mu\text{g/g}$)、As:分析機器(GC/MS、GC-FPD)に注入した試料中の物質重量 (ng)、At:分析機器に注入した試料中のトラベルブランク値 (ng)、E:抽出溶液量 (mL)、v:分析機器への注入液量 (μL)、W:抽出に用いたダスト重量 (g)

・空気中濃度の計算式

$$Ca = \frac{(As - At) \times E \times 1000}{v \times V \times 298 / (273 + t) \times P / 1013}$$

Ca:25°Cにおける空気中濃度 (ng/m^3)、As:分析機器(GC/MS、GC-FPD)に注入した試料中の物質重量 (ng)、At:分析機器に注入した試料中のトラベルブランク値 (ng)、E:抽出溶液量 (mL)、v:分析機器への注入液量 (μL)、V:ガスメーターで測定した空気捕集量 (m^3)、t:空気採取時の平均気温 (°C)、P:空気採取時の平均大気圧 (hPa)

なお、フタル酸ジイソノニルの定量については、7つの異性体ピークがみられたため、これらのピーク面積合計値から濃度を算出した。また、リン酸トリクレシルの定量については、4つの異性体ピークがみられたが、4番目のピークは他に比べて1/5以下の高さであるため、3番目までに溶出したピークのピーク高合計値から濃度を算出した。

5. 定量下限値

定量下限値の算出では、空試験のブランク値を求め (n=6)、ブランクのある物質 (フタル酸ジ-n-ブチル及びフタル酸ジエチルヘキシル) については、標準偏差の10倍を用いて定量下限値を算出した。また、ブランクの無い物質については、標準溶液のクロマトグラムより、ノイズの5倍のシグナル強度 (S/N=5) に相当する溶液濃度を求め、この濃度を用いて定量下限値を算出した。

6. ダスト分析における検討項目

(1) 保存性の検討

住宅での採取後、分析実施までの保存期間にダスト中の測定対象物質が増減しない保存

方法を検討した。SVOCは揮発性は低い、蒸気圧を有することから、ダスト中のSVOCを考えた場合、その濃度は、住宅内の空気と平衡を保っていると考えられた。したがって、ダスト採取後、元の住宅と異なる環境にダストが置かれた場合、新たな環境で平衡状態に達するまで、SVOCの吸着、放散が起こり、ダスト中のSVOC濃度が増減すると考えられる。そこで、ダスト中SVOCの増減を最小に抑える保存方法として、採取後直ちにガラス試験管に移し、密栓して冷凍 (-20°C) 保存することとした。保存性の検討においては、異なる3軒の住宅で採取したダストについて、採取直後及び1年間冷凍保存後にSVOCを分析し、濃度の比較を行った。

(2) 添加回収試験

住宅で採取したダスト試料のうち、SVOCの分析値が比較的低濃度だった試料を用いて添加回収試験を行った。試験操作は、ダスト50mgに測定対象物質、フタル酸ジ-n-ブチル-d₄及びフタル酸ジエチルヘキシル-d₄を各50ng添加し (フタル酸ジイソノニル、4-ノニルフェノール及びリン酸トリクレシル:500ng)、風乾後、抽出分析し回収率を算出した (n=3)。なお、フタル酸ジ-n-ブチル及びフタル酸ジエチルヘキシルについては、いずれのダスト試料においても相当量の吸着がみられたため、d体を用いて回収率を算出した。

7. 空気分析における検討項目

(1) 従来サンプラーとミニサンプラーとの比較及びミニサンプラーによる2重測定

開発したミニサンプラーは直径が10mmと小さいことから、粒子状物質の採取状態が直径47mm従来サンプラー (EMO-47、GLサイエンス製) と異なる可能性が懸念されたため両者の測定値の比較を行った。室内に従来サンプラー1台及びミニサンプラー2台をセットし、平行して48時間、室内空気を採取した。なお、比較にあたっては、ミニサンプラー及び従来サンプラーの空気吸引線速度を同一にするため、空気の流速は、ミニサンプラーにおける流速200ml/minに対応する流速として、従来サンプラーでは4.4L/minとした。

(2) 添加回収試験

添加回収試験は、1 段目のフィルターに測定対象物質 60ng（フタル酸ジイソノニル及び 4-ノニルフェノール：600ng）を添加し、バックアップとして 2 段目にもフィルターをセットして清浄空気を流速 200nl/min で 48 時間（576L）通気した。通気後は抽出分析し、回収率を求めた（n=3）。なお、フィルターへのアスコルビン酸の添加は、500ppm アスコルビン酸/アセトン溶液を調製し、その中にフィルターを浸した後、風乾することにより行った。アスコルビン酸添加の有無により、各物質の回収率を比較した。

(3) BHT 測定法の検討

添加回収試験の結果、アスコルビン酸を添加しても BHT の回収率が 40%未満と低かった。そのため、空気採取時間による BHT 回収率の変化を調査した。ミニサンプラーを用いて、アスコルビン酸添加フィルターに BHT100ng を添加し、流速 200nl/min で、12 時間、24 時間及び 48 時間、清浄空気を通気して、各通気時間における回収率を求めた。

C. 研究結果

1. ダスト分析における検討結果

(1) 保存性の検討

異なる住宅で採取されたダスト試料（n=3）について、採取直後及び 1 年間冷凍保存後の分析値を比較した。結果を表 3 に示す。3 件のダスト試料で共通に検出された 16 物質について、1 年冷凍保存後の濃度を採取直後の濃度で除して割合（%）を算出したところ、1 年冷凍保存後の各物質の濃度は採取直後の 72.4%～129%の範囲であった。また、1 件のダスト試料のみで検出されたリン酸トリクレシルについては、1 年冷凍保存後の濃度は採取直後の 115%であった。ダスト試料は混合して分取しているが、完全に均一な試料を作成するのは難しく、30%程度のばらつきは測定誤差の範囲内と考えられた。したがって、これらの結果から、ガラス試験管中に入れて密栓し、冷凍（-20℃）した場合、1 年間ほぼ良好な状態で試料を保存できると考えられた。

(2) 添加回収試験及び定量下限値

添加回収試験の結果及び定量下限値を表 4 に示す。測定対象物質の回収率は 80.5%～101%、標準偏差はいずれの物質も 10%未満と良好な結果が得られた。また、50mg のダストを用いた場合、測定対象物質の定量下限値は 0.04 $\mu\text{g/g}$ ～4.0 $\mu\text{g/g}$ と、低濃度までの分析が可能であった。

2. 空気分析における検討結果

(1) 従来サンプラーとミニサンプラーとの比較及びミニサンプラーによる 2 重測定

従来サンプラーとミニサンプラーによる同時測定の結果を表 5 に示す。室内空気からは 14 物質が検出され、従来サンプラーにより得られた濃度とミニサンプラーにより得られた濃度はよく一致した。各物質の従来サンプラーの測定値に対するミニサンプラー測定値の割合（%）は、76.9%～126%（平均 103%）であった。また、ミニサンプラーの 2 重測定においても両者の濃度はよく一致した。これらの結果より、ミニサンプラーを用いて精度の良い測定が可能であると考えられた。また、ミニサンプラーにより得られた測定値は従来サンプラーを用いたこれまでの報告データと同等であり、数値の比較評価が可能と考えられた。

(2) 添加回収試験

添加回収試験の結果及び定量下限値を表 6 に示す。48 時間通気において、各測定物質の 2 段目のフィルターへの破過は認められなかった。フィルターにアスコルビン酸を添加しない場合、4-ノニルフェノール、ジブチルヒドロキシトルエン、フタルスリン、トランスフルトリン、フェノトリン及びフェンチオンの回収率は 0%～60%と低かった。これら意外の物質については、回収率は 81.8%～99.8%であった。なお、フェンチオンについては、48 時間通気後には検出されず、フェンチオンスルホキシドに変化して検出されることが判明した。リン系化合物標準液の GC-FPD クロマトグラムを図 4 に示す。そこで、フェンチオンの回収率については、相当濃度のフェンチオンスルホキシドを用いて計算したところ、回収率は 73.7%であった。また、回収

率が低かった他の物質は、酸化防止剤及びピレスロイド系殺虫剤に属し、比較的酸化され易い性質を持つことから、通気中の酸化が回収率低下の原因と考えられた。そこで、酸化防止剤としてフィルターにアスコルビン酸を添加して同様の試験を行ったところ、ほとんどの物質において回収率が上昇し、BHTを除き80%以上の良好な結果が得られた。BHTの回収率もアスコルビン酸添加により、アスコルビン酸添加なし(6.5%)に比べると上昇がみられたが、その値は36.5%と低かった。また、各物質の定量下限値は0.64 ng/m³~61.4 ng/m³と、低濃度までの分析が可能であった。

(3) BHT 測定法の検討結果

通気時間を12時間~48時間まで変えて、通気時間に伴うBHT回収率の変化を調査した。結果を図5に示す。図からも明らかなように、通気時間が長くなるに従って、ほぼ直線的に回収率が低下することがわかった。添加回収試験では、フィルターにBHTを添加した後に通気し、通気中にBHTが新たにフィルターに吸着することはない。しかし、通常の空気採取では、通気時間中、空気中のBHTが定常的にフィルターに吸着すると考えられる。したがって、実際の空気採取48時間におけるBHTの回収率は、図5で得られた0時間~48時間までの回収率平均値に相当するものと考えられ、計算より68%と求められた。

D. 考察

一般的に空気中の可塑剤、難燃剤、殺虫剤は濃度が低いために、流速10L/min程度で24時間の空気採取が行われる(空気量:14.4 m³)。しかし、この場合、ポンプ等の機材が大きいためにそれらの運搬に労力を要し、空気採取中にはポンプの騒音が居住者の負担となることが多い。本研究において開発したミニサンプラーは、直径約1cmと小型軽量であり、低流量での空気採取による測定が可能であるため、試料採取者及び住宅居住者の負担を軽減した測定法として有用である。また、このミニサンプラーは個人暴露モニター用としても利用可能と考えられる。

空気測定におけるBHTの回収率が低いこと

については、空気採取時間を短くすることにより、回収率の向上を図ることが可能と考えられた。空気採取を24時間で行った場合、24時間後のBHT回収率は60%であることから、24時間中の平均回収率は80%と推定される。なお、この場合、同程度の空気採取量を確保するために、流速を400ml/minとする必要があるが、「流通反応器の反応率の定義」より、流速を変化させてもBHT回収率の低下率は変化しないと考えられる。

ダスト分析では、試料としてダスト50mgを用いたが、住宅で採取したダストの重量が50mgに満たなかった場合は、重さを秤量後、試料全量を用いて同様に分析することが妥当と考えられた。その場合、定量下限値は、ダスト重量に応じて計算し、新たに求めることが必要である。

また、住宅から採取したダスト試料をアセトンで抽出した場合、抽出液が青色に着色するが多かった。この色はダストに含まれるインジゴ染料と考えられたが、多検体のダストを分析する際には、GCの注入口に蓄積し、物質の分離能を低下させることから、頻りにGC注入口インサート管を交換して、分析精度を保つことが必要と考えられた。

E. 結論

シックハウス症候群の原因となる化学物質を調査するために、住宅室内のダスト中及び空気中の可塑剤、難燃剤、殺虫剤等計38物質の一斉分析法を検討した。その結果、ダストは50mg以上、空気は流速200mL/minで48時間の採取により、各測定対象物質を精度良く測定する方法を確立した。本法は、少量の試料で多種類の化学物質を同時に測定できることから、試料採取者及び住宅居住者の負担を軽減した有用な測定法であると考えられる。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

なし